

10/568454

## 明細書 JAP20 Rec'd PCT/PTO 15 FEB 2006

絶縁体セラミック組成物、絶縁性セラミック焼結体および積層型セラミック  
電子部品

## 技術分野

[0001] この発明は、絶縁体セラミック組成物に関するもので、特に、低温での焼成が可能なようにガラス成分を含む絶縁体セラミック組成物、それを焼成して得られる絶縁性セラミック焼結体、およびこの絶縁性セラミック焼結体を用いて構成される積層型セラミック電子部品に関するものである。

## 背景技術

[0002] 電子機器の小型化を可能にする有効な手段の1つとして、電子機器において多機能電子部品を用いることが行なわれている。多機能電子部品としては、たとえばセラミック多層モジュールがある。

[0003] セラミック多層モジュールは、多層セラミック基板を備えている。多層セラミック基板の内部には、電気的接続機能を果たしたりコンデンサやインダクタなどの受動素子を構成したりするための配線導体が内蔵され、また、多層セラミック基板上には、種々の電子部品が搭載される。

[0004] このようなことから、セラミック多層モジュールは、小型でありながら、多機能化を図ることができ、これを用いることによって、電子機器の小型化が可能になる。

[0005] また、電子機器に対しては、上述したような小型化に加えて、高周波化に対する要望も高まっている。このような背景の下、高周波領域で用いられるセラミック多層モジュールにあっては、そこに備える多層セラミック基板が高周波特性に優れていることが望まれる。より具体的には、多層セラミック基板において積層構造を与える絶縁性セラミック層を構成する絶縁性セラミック焼結体が高周波特性に優れていることが望まれる。

[0006] このような要望を満たし得る絶縁性セラミック焼結体を得るために絶縁体セラミック組成物として、たとえば特開2000-344571号公報(特許文献1)に記載されたものがある。特許文献1では、フォルステライトとチタン酸カルシウムとスピネルとを含む3

成分系の絶縁体セラミック組成物が開示されている。特許文献1によれば、この絶縁体セラミック組成物は、より好ましい組成範囲において、周波数[GHz]／誘電損失( $t_{an} \delta$ )で表されるQf値として、38000GHz以上の値を示し、誘電率の温度係数として $-80\text{--}+40\text{ppm}\cdot\text{°C}^{-1}$ の値を示す、とされている。

[0007] 前述したセラミック多層モジュールに備える多層セラミック基板を製造しようとする場合、焼成工程が実施される。そして、この焼成工程では、多層セラミック基板に設けられる配線導体も同時に焼成されることになる。

[0008] セラミック多層モジュールを高周波領域で問題なく用いることができるようになると、まず、多層セラミック基板に備える配線導体を電気抵抗の低いものとしなければならない。そのため、配線導体に含まれる導電成分として、電気抵抗が低い、たとえば銅または銀のような金属を用いる必要がある。

[0009] しかしながら、これら銅や銀のような金属は、その融点が比較的低い。そのため、これらの金属を含む配線導体と一緒に焼成して、多層セラミック基板を得るには、多層セラミック基板に備える絶縁性セラミック層を構成するための絶縁体セラミック組成物は、たとえば1000°C以下といった低温で焼成できるものでなければならない。

[0010] これに関連して、特許文献1に記載された絶縁体セラミック組成物の場合には、1140~1600°Cの焼成温度が開示されていて、1000°C以下の温度での焼成が可能であるという条件を満たすことができない。

[0011] また、多層セラミック基板において、高周波化に対応し、かつ配線導体の高密度化を可能にするには、そこに備える絶縁性セラミック層の低誘電率化が必要である。なお、特許文献1では、そこに開示された絶縁体セラミック組成物を焼成して得られた絶縁性セラミック焼結体の比誘電率の具体的な数値については開示されていない。

特許文献1:特開2000-344571号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0012] そこで、この発明の目的は、1000°C以下の温度で焼成することが可能であり、かつ比誘電率が低く、さらに高周波特性に優れた、より具体的には、共振周波数の温度特性を小さく制御することが可能であり、さらに高いQf値を得ることができる、絶縁体

セラミック組成物を提供しようとすることである。

[0013] この発明の他の目的は、上述の絶縁体セラミック組成物を焼成して得られる絶縁性セラミック焼結体、およびこの絶縁性セラミック焼結体を用いて構成される積層型セラミック電子部品を提供しようとすることである。

### 課題を解決するための手段

[0014] この発明に係る絶縁体セラミック組成物は、上述した技術的課題を解決するため、フォルステライトを主成分とする第1のセラミック粉末と、チタン酸カルシウムを主成分とするセラミック粉末、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および酸化チタンを主成分とするセラミック粉末からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる第2のセラミック粉末と、ホウケイ酸ガラス粉末とを含み、ホウケイ酸ガラスは、リチウムをLi<sub>2</sub>O換算で3～15重量%、マグネシウムをMgO換算で30～50重量%、ホウ素をB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で15～30重量%、ケイ素をSiO<sub>2</sub>換算で10～35重量%、亜鉛をZnO換算で6～20重量%、および、アルミニウムをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で0～15重量%含むことを特徴としている。

[0015] この発明に係る絶縁体セラミック組成物において、ホウケイ酸ガラス粉末を3～20重量%含むことが好ましい。

[0016] また、第1のセラミック粉末を70重量%以上含み、かつ第2のセラミック粉末を6～30重量%含むことが好ましい。

[0017] この発明に係る絶縁体セラミック組成物は、酸化銅(CuO)を主成分とする酸化銅系セラミック粉末、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を主成分とする酸化鉄系セラミック粉末および酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)を主成分とする酸化マンガン系セラミック粉末の少なくとも1種からなる第3のセラミック粉末をさらに含むことが好ましい。この場合、第1のセラミック粉末、第2のセラミック粉末およびホウケイ酸ガラス粉末の合計量を100重量部としたとき、酸化銅系セラミック粉末の含有量については0.5重量部以下、酸化鉄系セラミック粉末の含有量については1重量部以下、および酸化マンガン系セラミック粉末の含有量については2重量部以下に選ばれながら、第3のセラミック粉末の合計量については2.5重量部以下に選ばれる。

[0018] ホウケイ酸ガラスは、Li<sub>2</sub>(Mg, Zn)SiO<sub>4</sub>結晶相を析出し得る組成であることが好ま

しい。

- [0019] フォルステライトは、MgOとSiO<sub>2</sub>とのモル比が、MgO/SiO<sub>2</sub>比で、1.92～2.04のものであることが好ましい。この場合、第1のセラミック粉末は、フォルステライト以外の不純物量が5重量%以下であることがより好ましい。
- [0020] また、第1のセラミック粉末の中心粒径D50は1μm以下であることが好ましい。
- [0021] 第2のセラミック粉末としては、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および酸化チタンを主成分とするセラミック粉末の組み合わせを用いることが好ましい。この場合、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末を6～13重量%含み、かつ酸化チタンを主成分とするセラミック粉末を0.5～5.5重量%含むようにすることがより好ましい。
- [0022] また、第2のセラミック粉末が、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末を含む場合には、チタン酸ストロンチウムは、SrOとTiO<sub>2</sub>とのモル比が、SrO/TiO<sub>2</sub>比で、0.92～1.05のものであることが好ましい。
- [0023] 上述の場合、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、チタン酸ストロンチウム以外の不純物量が1重量%以下であることがより好ましく、また、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末の比表面積が、1.5～7.5m<sup>2</sup>/gであることがより好ましく、また、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、当該セラミック粉末のSrTiO<sub>3</sub>(222)面に対するX線回折ピークの積分強度が1000以上であることがより好ましい。なお、積分強度は、結晶化度を規定するものである。
- [0024] この発明は、また、上述した絶縁体セラミック組成物を1000°C以下の温度で焼成することによって得られる、絶縁性セラミック焼結体にも向けられる。
- [0025] また、この発明は、積層された複数の絶縁性セラミック層と、絶縁性セラミック層に関する連して設けられる配線導体とを備える、積層型セラミック電子部品にも向けられる。この積層型セラミック電子部品において、絶縁性セラミック層が上述した絶縁性セラミック焼結体からなり、配線導体が銅または銀を主成分とすることを特徴としている。
- [0026] この発明に係る積層型セラミック電子部品は、絶縁性セラミック層とともに積層された高誘電性セラミック層をさらに備えていてもよい。この場合、高誘電性セラミック層は、15以上の比誘電率を有することが好ましい。

[0027] 上記高誘電性セラミック層は、好ましくは、次のような高誘電率材料から構成される。

[0028] 第1の実施態様では、高誘電率材料は、 $x(\text{Ba}_a \text{Ca}_b \text{Sr}_c)O - y\{(\text{TiO}_2)_{1-m} (\text{ZrO}_2)_m - z\text{Re}_2\text{O}_3$  (ただし、x、yおよびzの単位はモル%であって、 $x+y+z=100$ であり、 $a+b+c=1$ 、 $0 \leq b+c < 0.8$ 、および $0 \leq m < 0.15$ であり、Reは希土類元素の少なくとも1種である。)で表され、 $(\text{Ba}_a \text{Ca}_b \text{Sr}_c)O$ と $\{(\text{TiO}_2)_{1-m} (\text{ZrO}_2)_m\}$ と $\text{Re}_2\text{O}_3$ となくとも1種である。)のモル組成比(x, y, z)が、添付の図3に示す3元組成図において、点A(7, 85, 8)、点B(7, 59, 34)、点C(0, 59, 41)および点D(0, 85, 15)で囲まれる領域内(ただし、点Aと点Bとを結ぶ線上は含まない。)にある、主成分と、 $\text{SiO}_2$ 系のガラスからなる、第1の副成分と、Mnを含む、第2の副成分とを含む。そして、この高誘電体材料は、主成分を100重量部としたとき、第1の副成分を0.1~25重量部含み、第2の副成分をMn換算で0.5~20重量部含む。

[0029] 上記第1の実施態様による高誘電体材料は、 $\text{Li}_2\text{O}$ をさらに含むことが好ましい。

[0030] 第2の実施態様では、高誘電率材料は、 $x\text{BaO} - y\text{TiO}_2 - z\text{ReO}_{3/2}$  (ただし、x、yおよびzの単位はモル%であって、 $x+y+z=100$ であり、 $8 \leq x \leq 18$ 、 $52.5 \leq y \leq 65$ および $20 \leq z \leq 40$ であり、Reは希土類元素の少なくとも1種である。)で表される、Baおよび $\text{O}-\text{TiO}_2-\text{ReO}_{3/2}$ 系セラミック組成物と、10~25重量%の $\text{SiO}_2$ 、10~40重量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、25~55重量%の $\text{MgO}$ 、0~20重量%の $\text{ZnO}$ 、0~15重量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.5~10重量%の $\text{Li}_2\text{O}$ および0~10重量%のRO(ただし、Rは、Ba、SrおよびCaのうちの少なくとも1種である。)を含む、ガラス組成物とを含む。

### 発明の効果

[0031] この発明に係る絶縁体セラミック組成物によれば、フォルステライトを主成分とする第1のセラミック粉末と、チタン酸カルシウムを主成分とするセラミック粉末、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および酸化チタンを主成分とするセラミック粉末からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる第2のセラミック粉末と、特定的な組成に選ばれたホウケイ酸ガラス粉末とを含むので、後の説明から明らかになるように、1000°C以下の温度で焼成することができ、この焼成によって得られた絶縁性セラミック焼結体は、化学的安定性に優れ、比誘電率が比較的低く、Qf値が高く、ま

た、共振周波数の温度係数( $\tau_f$ )が安定している。

[0032] したがって、この発明に係る絶縁性セラミック焼結体をもつて積層型セラミック電子部品を構成すれば、そこに備える配線導体の主成分として銅または銀を用いることができ、高周波用途に適した積層型セラミック電子部品とすることができます。

[0033] この発明に係る絶縁体セラミック組成物では、ホウケイ酸ガラスの含有量を20重量%以下と減らすことができる。ホウケイ酸ガラスはコストが比較的高いものであるので、このように、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量を減らすことができれば、コスト的に有利である。また、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量が減ることにより、添加物としての第2のセラミック粉末とガラスとの反応の制御が行ないやすくなり、添加物による $\tau_f$ の制御が容易になる。

[0034] この発明に係る絶縁体セラミック組成物が、前述したような含有量をもつて、酸化銅(CuO)を主成分とする酸化銅系セラミック粉末、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を主成分とする酸化鉄系セラミック粉末および酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)を主成分とする酸化マンガン系セラミック粉末の少なくとも1種からなる第3のセラミック粉末をさらに含んでいると、100GHz以上のQf値を確実に得ることができるとともに、±30ppm·°C<sup>-1</sup>以内の共振周波数の温度係数( $\tau_f$ )を確実に得ることができる。

[0035] この発明に係る積層型セラミック電子部品が、絶縁性セラミック層とともに積層された高誘電性セラミック層をさらに備え、この高誘電性セラミック層が、15以上の比誘電率を有していると、積層型セラミック電子部品の高性能化および小型化を図ることができます。

[0036] 上記高誘電性セラミック層が、前述した第1または第2の実施態様に係る高誘電率材料から構成されると、絶縁性セラミック層と高誘電性セラミック層との間で各々の熱膨張係数を近似させることができるので、焼成後に比較的大きな応力が発生することなく、絶縁性セラミック層と高誘電性セラミック層との間で良好な接合状態を得ることができる。

[0037] 第1の実施態様に係る高誘電率材料がLi<sub>2</sub>Oをさらに含んでいると、絶縁性セラミック層にもリチウムを含有しているので、絶縁性セラミック層の材料と高誘電性セラミック層の材料との間で組成系をより近似させることができ、そのため、焼成工程において

余分な反応が生じることを抑制できる。また、高誘電性セラミック層において、 $\text{Li}_2\text{O}$ の添加により、ガラスの軟化点が低下するため、少ないガラス量で焼結性を向上させることができ、その結果、比誘電率をさらに高めることができる。

[0038] また、第2の実施態様に係る高誘電率材料は、特に高周波帯で高いQ値を有し、誘電率の温度係数(TCC)の調整が容易であるため、当該高誘電率材料からなる高誘電性セラミック層とこの発明に係る絶縁体セラミック組成物からなる絶縁性セラミック層とを組み合わせることにより、高周波帯において使用可能であって、共振器やフィルタなどの機能を有する電子部品を有利に実現することができる。

### 図面の簡単な説明

[0039] [図1]図1は、この発明に係る絶縁体セラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品の一例としてのセラミック多層モジュール1を示す断面図である。  
[図2]図2は、図1に示したセラミック多層モジュール1を分解して示す斜視図である。  
[図3]図3は、図1に示したセラミック多層モジュール1に備える高誘電性セラミック層4を構成する高誘電率材料の好ましい例における主成分となる、 $x(\text{Ba}_a \text{Ca}_b \text{Sr}_c)\text{O}_{y-z}$   
 $\{( \text{TiO}_2 )_{1-m} (\text{ZrO}_2)_m \} - z \text{Re}_2\text{O}_3$  のモル組成比(x, y, z)を示す3元組成図である。  
[図4]図4は、この発明に係る絶縁体セラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品の他の例としてのLCフィルタ21の外観を示す斜視図である。  
[図5]図5は、図4に示したLCフィルタ21が与える等価回路図である。  
[図6]図6は、図4に示したLCフィルタ21を製造するにあたって焼成工程に付される中間製品としての生の積層体22を分解して示す斜視図である。

### 符号の説明

- [0040]
- 1 セラミック多層モジュール
  - 2 多層セラミック基板
  - 3 絶縁性セラミック層
  - 4 高誘電性セラミック層
  - 6 内部導体膜
  - 7, 43, 45, 46, 50, 52, 56, 57, 59 ビアホール導体
  - 8 外部導体膜

21 LCフィルタ

23 部品本体

24~27 端子電極

28~40 セラミックグリーンシート

41, 44, 58, 60 コイルパターン

42, 48, 49, 54, 55, 61 引出しパターン

47, 51, 53 コンデンサパターン

### 発明を実施するための最良の形態

- [0041] この発明に係る絶縁体セラミック組成物は、フォルステライト( $Mg_2SiO_4$ )を主成分とする第1のセラミック粉末と、チタン酸カルシウム( $CaTiO_3$ )を主成分とするセラミック粉末、チタン酸ストロンチウム( $SrTiO_3$ )を主成分とするセラミック粉末および酸化チタン( $TiO_2$ )を主成分とするセラミック粉末からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる添加物としての第2のセラミック粉末と、ホウケイ酸ガラス粉末とを含むものであるが、特に、ホウケイ酸ガラスの組成に特徴がある。
- [0042] ホウケイ酸ガラスは、リチウムを $Li_2O$ 換算で3~15重量%、マグネシウムを $MgO$ 換算で30~50重量%、ホウ素を $B_2O_3$ 換算で15~30重量%、ケイ素を $SiO_2$ 換算で10~35重量%、亜鉛を $ZnO$ 換算で6~20重量%、および、アルミニウムを $Al_2O_3$ 換算で0~15重量%含んでいる。このホウケイ酸ガラスは、特に、 $Li_2(Mg, Zn)SiO_4$ 結晶相を析出し得る組成であることが、焼結体において、より高いQ値およびより高い信頼性(耐湿性)を実現し得る点で好ましい。
- [0043] ホウケイ酸ガラスに含まれるリチウムは、 $Li_2(Mg, Zn)SiO_4$ の構成成分となるもので、絶縁体セラミック組成物の焼結温度を下げるよう作用する。ホウケイ酸ガラスにおいて、リチウムの含有量を $Li_2O$ 換算で3~15重量%に限定したのは、3重量%未満であると、1000°C以下の温度での緻密化が不可能であり、焼結体において、 $Li_2(Mg, Zn)SiO_4$ 結晶相が析出せず、また、Q値が低くなり、他方、15重量%を超えると、焼結体において、 $Li_2(Mg, Zn)SiO_4$ 結晶相が析出せず、Q値が低く、化学的安定性も低くなるためである。リチウムの含有量に関して、 $Li_2O$ 換算で4~10重量%であることがより好ましく、これによって、焼結体のQ値をより高くすることができる。

[0044] 次に、ホウケイ酸ガラスに含まれるマグネシウムは、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$  結晶相の構成成分となるもので、ガラス作製時の溶融温度を下げるよう作用する。ホウケイ酸ガラスにおいて、マグネシウムの含有量をMgO換算で30～50重量%に限定したのは、30重量%未満であると、焼結体において、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$  結晶相が析出せず、Q値が低くなり、他方、50重量%を超えると、ガラス化が困難または不可能になるためである。マグネシウムの含有量は、より好ましくは、MgO換算で30～45重量%とされる。これによって、焼結体のQ値をより高くすることができる。

[0045] ホウケイ酸ガラスにおいて、ホウ素の含有量を $\text{B}_2\text{O}_3$  換算で15～30重量%に限定したのは、15重量%未満であると、ガラスの溶融温度が高くなり、他方、30重量%を超えると、焼結体において、耐湿性が低下し、結晶化度も低くなり、Q値が低くなるためである。ホウ素の含有量は、より好ましくは、 $\text{B}_2\text{O}_3$  換算で15～25重量%とされる。これによって、焼結体において、Q値がより高くなり、また、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$  および $\text{TiO}_2$  との反応性が低くなる。

[0046] ホウケイ酸ガラスに含まれるケイ素は、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$  結晶相の構成成分となるものである。ホウケイ酸ガラスにおいて、ケイ素の含有量を $\text{SiO}_2$  換算で10～35重量%に限定したのは、10重量%未満であると、焼結体の化学的安定性が低く、ガラス化しない場合もあり、他方、35重量%を超えると、焼結体において、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$  結晶相が析出しなくなり、Q値が低くなるためである。ケイ素の含有量は、より好ましくは、 $\text{SiO}_2$  に換算して15～30重量%とされる。これによって、焼結体のQ値をより高くすることができる。

[0047] ホウケイ酸ガラスに含まれる亜鉛は、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$  結晶相の構成成分となるもので、焼結体のQ値を上げる効果がある。ホウケイ酸ガラスにおいて、亜鉛の含有量をZnO換算で6～20重量%に限定したのは、6重量%未満であると、焼結体において、亜鉛が $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$  にならず、Q値の低下や化学的安定性を低下させることがあり、他方、20重量%を超えると、焼結体の化学的安定性が低くなるためである。

[0048] アルミニウムは、ホウケイ酸ガラスに含有されない場合もあるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算で15重量%以下の含有量をもって含有させることにより、焼結体の化学的安定性を向上させ

ることができる。この発明に係る組成系の場合には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  はガラスの網目形成酸化物として働き、ガラスを失透しにくくする。なお、ガラスの失透とは、ガラスの製造時に結晶化をしてしまうことであり、一部が結晶化してしまったガラスを用いると、焼結性や電気的特性にばらつきが生じることになる。アルミニウムの含有量が $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算で15重量%を超えると、1000°C以下の温度では緻密化しなくなり、焼結体の結晶化度が低下して、Q値が低くなる。アルミニウムの含有量は、より好ましくは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算で10重量%以下であることが好ましい。

[0049] この発明に係る絶縁体セラミック組成物において、ホウケイ酸ガラス粉末は、好ましくは、3~20重量%含むようにされる。

[0050] 上述のように、ホウケイ酸ガラス粉末が3重量%以上含むことが好ましいとされたのは、3重量%未満であると、1000°C以下の温度では緻密化しなくなることがあるからである。他方、ホウケイ酸ガラス粉末の好ましい含有量が20重量%以下とされたのは、20重量%を超えると、コストの高いガラス量が増えて、コスト的に不利になるからである。また、ガラス量が増えると、前述した結晶相の割合が相対的に減少する傾向があり、得られた焼結体のQ値が低くなることがある。

[0051] 言い換えると、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量は、3重量%以上であれば、より少ない方が好ましく、20重量%以下の、たとえば15重量%以下でも十分である。このように、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量が減ると、添加物としての第2のセラミック粉末とガラスとの反応の制御が行ないやすくなり、添加物による共振周波数の温度特性の調整をより容易に行なえるようになる。

[0052] この発明に係る絶縁体セラミック組成物において、第1のセラミック粉末を70重量%以上含み、かつ第2のセラミック粉末を6~30重量%含むことが好ましい。第1のセラミックの主成分となるフォルステライトは、 $-60\text{ppm}/^\circ\text{C}$  の  $\tau_f$  を有する。一方、第2のセラミックの主成分となる $\text{CaTiO}_3$  は、 $+800\text{ppm}/^\circ\text{C}$  の  $\tau_f$ 、同じく $\text{SrTiO}_3$  は、 $+1700\text{ppm}/^\circ\text{C}$  の  $\tau_f$ 、同じく $\text{TiO}_2$  は、 $+450\text{ppm}/^\circ\text{C}$  の  $\tau_f$  を有する。また、ホウケイ酸ガラスは、負の  $\tau_f$  を有する。これらを用いて、 $\pm 30\text{ppm}/^\circ\text{C}$  以内の  $\tau_f$  を得るために上記の調合が好ましい。

[0053] 第1のセラミック粉末の主成分となるフォルステライトは、 $\text{MgO}$  と  $\text{SiO}_2$  とのモル比が

、 $MgO/SiO_2$  比で、1.92～2.04のものであることが好ましい。 $MgO/SiO_2$  比が1.92未満または2.04を超えると、焼結体の化学的安定性が劣化することがあるからである。また、第1のセラミック粉末は、フォルステライト( $Mg_2SiO_4$ )を主結晶相とするものであるが、その他には結晶相が存在しないか、あるいは、その他の結晶相として、 $SiO_2$ (クオーツ)、 $MgO$ および $MgSiO_3$ (ステアタイト)の少なくとも1種を微量にて含有してもよい。

- [0054] また、第1のセラミック粉末は、フォルステライト以外の不純物量が5重量%以下であることがより好ましい。不純物量が5重量%を超えると、焼結体のQ値が低下し、さらには、化学的安定性が劣化することがあるからである。なお、不純物としては、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $NiO$ 、 $SnO_2$ 、 $SrO$ 、 $ZnO$ 、 $P_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 等が挙げられる。
- [0055] 第1のセラミック粉末の中心粒径D50は1μm以下であることが好ましい。この中心粒径D50が1μmを超えると、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量が3～20重量%の範囲で緻密化しなくなることがあるからである。
- [0056] 添加物としての第2のセラミック粉末は、焼結体における共振周波数の温度特性を調整するように作用する。
- [0057] 第2のセラミック粉末に関して、 $CaTiO_3$ を主成分とするセラミック粉末が含有される場合、その含有量は15重量%以下であることが好ましい。15重量%を超えて含まれると、焼結体において、Q値が低くなることがあり、また、比誘電率が高くなり、高周波帯における伝送速度に影響を及ぼすからである。
- [0058] また、 $SrTiO_3$ を主成分とするセラミック粉末を含む場合には、その含有量は13重量%以下であることが好ましい。13重量%を超えて含まれると、焼結体において、Q値が低くなることがあり、また、比誘電率が高くなり、高周波帯における伝送速度に影響を及ぼすからである。
- [0059] また、 $TiO_2$ を主成分とするセラミック粉末は、結晶化度を上げる効果があるが、この効果を十分に発揮させるためには、0.3重量%以上含むことが好ましい。ただし、30重量%を超えると、焼結体において、比誘電率が高くなり、高周波帯における伝送速度に影響を及ぼすため、この $TiO_2$ 系セラミック粉末の含有量は、30重量%以下であ

ることが好ましい。

- [0060] なお、第2のセラミック粉末として、 $\text{SrTiO}_3$ を主成分とするセラミック粉末および $\text{TiO}_2$ を主成分とするセラミック粉末の組み合わせを選択した場合、これら $\text{SrTiO}_3$ および $\text{TiO}_2$ による共振周波数の温度特性の制御という役割に加えて、同等の $\tau_f$ に制御する場合、 $\text{SrTiO}_3$ を用いた場合の方が、 $\text{CaTiO}_3$ や $\text{TiO}_2$ を用いた場合よりも、比誘電率を低くすることができる。 $\text{TiO}_2$ については、ガラスの結晶化促進(すなわち、焼結体の高Q化および耐湿性向上)に対する寄与度が大きくなる。
- [0061] そして、 $\text{SrTiO}_3$ と $\text{TiO}_2$ との組み合わせを選択した場合、その他の特性を大きく劣化させることなく、焼結体の低誘電率化やガラスの結晶化促進を図るためにには、その配合量を、絶縁体セラミック組成物全体に対して、 $\text{SrTiO}_3$ 系セラミック粉末については6～13重量%とし、 $\text{TiO}_2$ 系セラミック粉末については0.3～5.5重量%とすることは好ましい。
- [0062]  $\text{SrTiO}_3$ 系セラミック粉末が6重量%未満であると、焼結体の共振周波数の温度係数がマイナス側に大きくなってしまう傾向がある。他方、 $\text{SrTiO}_3$ 系セラミック粉末が13重量%を超えると、焼結体のQ値が低くなってしまう傾向がある。また、 $\text{TiO}_2$ 系セラミック粉末が0.3重量%未満であると、結晶相が析出しにくくなる傾向があり、他方、5.5重量%を超えると、焼結体の共振周波数の温度係数がプラス側に大きくなる傾向がある。
- [0063] また、第2のセラミック粉末が、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末を含む場合には、チタン酸ストロンチウムは、 $\text{SrO}$ と $\text{TiO}_2$ とのモル比が、 $\text{SrO}/\text{TiO}_2$ 比で、0.92～1.05のものであることが好ましい。
- [0064]  $\text{SrO}/\text{TiO}_2$ 比が1.05を超えると、未反応の $\text{SrO}$ が炭酸塩等の形で残留することがあり、Q値の低下を招いたり、ガラス成分と反応して耐湿性を低下させたりすることがある。また、 $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ 等の結晶相が析出することもある。 $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ 等が析出すると、これの誘電率の温度係数(TCC)の絶対値は、 $\text{SrTiO}_3$ と比較すると、小さいため、系全体のTCCを調整するためには、添加量が増加してしまい、Q値が低下することがある。
- [0065] 他方、 $\text{SrO}/\text{TiO}_2$ 比が0.92未満であると、 $\text{SrTiO}_3$ と $\text{TiO}_2$ とが析出することがあ

る。この発明では、 $TiO_2$ を別途添加することがあるため、 $SrTiO_3$ および $TiO_2$ の各添加量を調整すれば、電気的特性上、何ら問題はないが、製造工程上、その都度、 $SrTiO_3$ および $TiO_2$ の各添加量を調整することは、管理が煩雑になり、コストアップになることがある。

- [0066] 上述の場合、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、チタン酸ストロンチウム以外の不純物量が1重量%以下であることがより好ましい。不純物としては、原料の段階で混入しているもの、あるいは製造工程の途中で混入するものがある。例としては、 $Nb_{2}O_5$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Na_2O$ 等が挙げられる。これらの不純物は、単独でも総量でも1重量%を超えると、Q値が低下することがある。
- [0067] また、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末の比表面積は、1.5～7.5m<sup>2</sup>/gであることがより好ましい。比表面積が1.5m<sup>2</sup>/g未満であると、焼結し難くなることがあり、他方、7.5m<sup>2</sup>/gを超えると、ガラスとの反応性が高くなり、Q値が低下することがあるからである。
- [0068] また、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、当該セラミック粉末の $SrTiO_3$ (222)面に対するX線回折ピークの積分強度が1000以上であることがより好ましい。積分強度が1000未満であると、 $SrTiO_3$ の結晶性があまり高くなく、ガラスとの反応性が高くなり、Q値が低下することがあるからである。
- [0069] 以上のような絶縁体セラミック組成物は、1000°C以下の温度で焼成することができ、それによって得られた絶縁性セラミック焼結体は、積層型セラミック電子部品を構成するため、有利に用いられる。
- [0070] この発明に係る絶縁体セラミック組成物は、上述した第1および第2のセラミック粉末ならびにホウケイ酸ガラス粉末に加えて、酸化銅(CuO)を主成分とする酸化銅系セラミック粉末、酸化鉄( $Fe_2O_3$ )を主成分とする酸化鉄系セラミック粉末および酸化マンガン( $MnO_2$ )を主成分とする酸化マンガン系セラミック粉末の少なくとも1種からなる第3のセラミック粉末をさらに含んでいてよい。この場合、第1のセラミック粉末、第2のセラミック粉末およびホウケイ酸ガラス粉末の合計量を100重量部としたとき、酸化銅系セラミック粉末の含有量については0.5重量部以下、酸化鉄系セラミック粉末の含有量については1重量部以下、および酸化マンガン系セラミック粉末の含有量については0.5重量部以下である。

量については2重量部以下に選ばれながら、第3のセラミック粉末の合計量については2.5重量部以下に選ばれる。

- [0071] 上述のように、第3のセラミック粉末をさらに含んでいると、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量を減らしても、十分に焼結した絶縁性セラミック焼結体を得ることが可能になるので、第1のセラミック粉末の含有量を相対的に増やすことができ、その結果、1000GHz以上 のQf値を確実に得ることができるとともに、 $\pm 30\text{ppm}\cdot\text{C}^{-1}$ 以内の共振周波数の温度係数( $\tau_f$ )を確実に得ることができる。
- [0072] 図1は、この発明に係る絶縁体セラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品の一例としてのセラミック多層モジュール1を示す断面図であり、図2は、図1に示したセラミック多層モジュール1を分解して示す斜視図である。
- [0073] セラミック多層モジュール1は、多層セラミック基板2を備えている。多層セラミック基板2は、積層された複数の絶縁性セラミック層3および積層された複数の高誘電性セラミック層4を備え、複数の絶縁性セラミック層3は、複数の高誘電性セラミック層4を挟むように位置している。
- [0074] 絶縁性セラミック層3は、この発明に係る絶縁体セラミック組成物を焼成して得られる絶縁性セラミック焼結体から構成されるもので、たとえば10以下といった比較的低い比誘電率を有している。
- [0075] 他方、高誘電性セラミック層4は、たとえばチタン酸バリウムにガラスを加えた組成を有していて、その比誘電率は15以上、好ましくは30以上とされる。
- [0076] 多層セラミック基板2は、種々の配線導体を備えている。配線導体としては、典型的には、セラミック層3および4間の特定の界面に沿って形成される内部導体膜6、セラミック層3および4の特定のものを貫通するように延びるビアホール導体7、および多層セラミック基板2の外表面上に形成される外部導体膜8がある。
- [0077] 上述の内部導体膜6のうち、高誘電性セラミック層4に関連して設けられるもののいくつかは、静電容量を与えるように配置され、それによってコンデンサ素子を構成している。
- [0078] 多層セラミック基板2の上面には、複数の電子部品9～17が搭載されている。図示された電子部品9～17のうち、たとえば、電子部品9はダイオードであり、電子部品1

1は積層セラミックコンデンサであり、電子部品16は半導体ICである。これら電子部品9～17は、多層セラミック基板2の上面に形成された外部導体膜8の特定のものに電気的に接続されながら、多層セラミック基板2の内部に形成された配線導体とともに、セラミック多層モジュール1にとって必要な回路を構成している。

- [0079] 多層セラミック基板2の上面には、電子部品9～17をシールドするための導電性キャップ18が固定されている。導電性キャップ18は、前述したビアホール導体7の特定のものに電気的に接続されている。
- [0080] また、セラミック多層モジュール1は、多層セラミック基板2の下面に形成された外部導体膜8の特定のものを接続用端子として、図示しないマザーボード上に実装される。
- [0081] セラミック多層モジュール1は、周知のセラミック積層一体焼成技術を用いて製造することができる。
- [0082] すなわち、まず、絶縁性セラミック層3のためのセラミックグリーンシートが作製される。より具体的には、この発明に係る絶縁体セラミック組成物(すなわち、原料組成物)に、バインダ樹脂および溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、セラミックスラリーを得る。このセラミックスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、乾燥した後、所定の寸法に打ち抜くことによって、セラミックグリーンシートを得る。そして、このセラミックグリーンシートに、配線導体を形成するため、銅または銀を主成分とする導電性ペーストを、所望のパターンをもって付与する。
- [0083] 他方、高誘電性セラミック層4を構成する高誘電率材料のための高誘電体セラミック組成物を含むセラミックグリーンシートが作製される。より具体的には、高誘電体セラミック組成物として、たとえば、次の(1)～(4)に列挙したもののいずれかが用意される。  
◦  
[0084] (1)特開2001-80959号公報に記載されるような $x(Ba_a Ca_b Sr_c)O - y\{(TiO_2)_{1-m} (ZrO_2)_m\} - z Re_2 O_3$ (ただし、x、yおよびzの単位はモル%であって、 $x+y+z=100$ であり、 $a+b+c=1$ 、 $0 \leq b+c < 0.8$ 、および $0 \leq m < 0.15$ であり、Reは希土類元素の少なくとも1種である。)で表され、 $(Ba_a Ca_b Sr_c)O$ と $\{(TiO_2)_{1-m} (ZrO_2)_m\}$ と $Re_2 O_3$ とのモル組成比(x, y, z)が、添付の図3に示す3元組成図において、点A(7

, 85, 8)、点B(7, 59, 34)、点C(0, 59, 41)および点D(0, 85, 15)で囲まれる領域内(ただし、点Aと点Bとを結ぶ線上は含まない。)にある、主成分と、 $\text{SiO}_2$ 系のガラスからなる、第1の副成分と、Mnを含む、第2の副成分とを含むものであって、主成分を100重量部としたとき、第1の副成分を0.1～25重量部含み、第2の副成分をMn換算で0.5～20重量部含む、そのような高誘電体セラミック組成物。

- [0085] (2) 特開2002-97072号公報に記載されるような $\text{xBaO}-\text{yTiO}_2-\text{zReO}_{3/2}$ (ただし、x、yおよびzの単位はモル%であって、 $x+y+z=100$ であり、 $8 \leq x \leq 18$ 、 $52.5 \leq y \leq 65$ および $20 \leq z \leq 40$ であり、Reは希土類元素の少なくとも1種である。)で表される、 $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{ReO}_{3/2}$ 系セラミック組成物と、10～25重量%の $\text{SiO}_2$ 、10～40重量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、25～55重量%の $\text{MgO}$ 、0～20重量%の $\text{ZnO}$ 、0～15重量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、0.5～10重量%の $\text{Li}_2\text{O}$ および0～10重量%のRO(ただし、Rは、Ba、SrおよびCaのうちの少なくとも1種である。)を含む、ガラス組成物とを含む、高誘電体セラミック組成物。
- [0086] (3) 特開平11-310455号公報に記載されるような $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{ReO}_{3/2}-\text{BiO}_3$ 系セラミック粉末(ただし、Reは希土類元素)と、13～50重量%の $\text{SiO}_2$ 、3～30重量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、40～80重量%のアルカリ土類金属酸化物および0.1～10重量%の $\text{Li}_2\text{O}$ を含むガラス粉末との混合物からなる、高誘電体セラミック組成物。
- [0087] (4) 特開平11-228222号公報に記載されるような $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{ReO}_{3/2}$ 系セラミック粉末(ただし、Reは希土類元素)と、13～50重量%の $\text{SiO}_2$ 、3～30重量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、40～80重量%のアルカリ土類金属酸化物および0.5～10重量%の $\text{Li}_2\text{O}$ を含むガラス粉末との混合物からなる、高誘電体セラミック組成物。
- [0088] なお、上記(1)の高誘電体セラミック組成物は、 $\text{Li}_2\text{O}$ をさらに含むことが好ましい。
- [0089] 次に、上記(1)～(4)のいずれかの高誘電体セラミック組成物に、バインダ樹脂および溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、セラミックスラリーを得る。このセラミックスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、乾燥した後、所定の寸法に打ち抜くことによって、セラミックグリーンシートを得る。そして、このセラミックグリーンシートに、配線導体を形成するため、銅または銀を主成分とする導電性ペーストを、所望のパターンをもつて付与する。

- [0090] 次に、上述のようにして得られた絶縁性セラミックグリーンシートおよび高誘電性セラミックグリーンシートを、それぞれ、所定の順序で所定の枚数積層し、次いで、厚み方向に加圧する。
- [0091] 次に、上述のようにして得られた生の積層体を1000°C以下、たとえば800～1000°Cの温度で焼成することにより、多層セラミック基板2を得ることができる。ここで、焼成は、配線導体が銅を主成分とする場合、窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気中で実施され、銀を主成分とする場合には、大気等の酸化性雰囲気中で実施される。
- [0092] 次に、多層セラミック基板2の表面に、半田付け等を適用して、電子部品9～17を搭載し、導電性キャップ18を取り付けることによって、セラミック多層モジュール1が完成される。
- [0093] 以上のようなセラミック多層モジュール1によれば、多層セラミック基板2に備える絶縁性セラミック層3が、この発明に係る絶縁体セラミック組成物を用いて構成されており、さらに、配線導体6～8が銅または銀等の比抵抗の小さい金属を主成分として形成されているので、絶縁性セラミック層3の比誘電率が低く、共振周波数の温度特性にも優れ、Q値も高く、それゆえ、高周波用途に適し、かつ信頼性に優れたセラミック多層モジュール1を得ることができる。
- [0094] 図4ないし図6は、この発明に係る絶縁体セラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品の他の例としてのLCフィルタ21を説明するためのものである。ここで、図4は、LCフィルタ21の外観を示す斜視図であり、図5は、LCフィルタ21が与える等価回路図であり、図6は、LCフィルタを製造するにあたって焼成工程に付される中間製品としての生の積層体22を分解して示す斜視図である。
- [0095] LCフィルタ21は、図4に示すように、複数の積層された絶縁性セラミック層をもつて構成される積層構造物としての部品本体23を備え、この部品本体23の外表面上であって、各端部には、端子電極24および25が設けられ、各側面の中間部には、端子電極26および27が設けられている。
- [0096] LCフィルタ21は、図5に示すように、端子電極24および25の間に直列接続された2つのインダクタンスL1およびL2を構成し、インダクタンスL1およびL2の接続点と端子電極26および27との間にキャパシタンスCを構成するものである。

- [0097] 図6を参照して、生の積層体22は、焼成されることによって部品本体23となるべきもので、複数の積層されたセラミックグリーンシート28ー40を備えている。なお、セラミックグリーンシートの積層数は図示したものに限定されない。
- [0098] セラミックグリーンシート28ー40の各々は、この発明に係る絶縁体セラミック組成物に、バインダ樹脂および溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、これらを混合して得られ、セラミックスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、乾燥した後、所定の大きさに打ち抜くことによって得られたものである。
- [0099] また、図5に示すようなインダクタンスL1およびL2ならびにキャパシタンスCを与えるため、セラミックグリーンシート28ー40の特定のものに関連して、以下のような態様で配線導体が設けられる。
- [0100] セラミックグリーンシート30には、インダクタンスL1の一部を構成するコイルパターン41が形成されるとともに、このコイルパターン41の一方端から延びる引出しパターン42が形成され、コイルパターン41の他方端には、ビアホール導体43が設けられる。
- [0101] セラミックグリーンシート31には、インダクタンスL1の一部を構成するコイルパターン44が形成されるとともに、その一方端には、ビアホール導体45が設けられる。コイルパターン44の他方端は、前述したビアホール導体43に接続される。
- [0102] セラミックグリーンシート32には、上述のビアホール導体45に接続されるビアホール導体46が設けられる。
- [0103] セラミックグリーンシート33には、キャパシタンスCの一部を構成するコンデンサパターン47が形成されるとともに、コンデンサパターン47から延びる引出しパターン48および49が形成される。また、セラミックグリーンシート33には、前述したビアホール導体46に接続されるビアホール導体50が設けられる。
- [0104] セラミックグリーンシート34には、キャパシタンスCの一部を構成するコンデンサパターン51が形成されるとともに、コンデンサパターン51に接続されるビアホール導体52が設けられる。コンデンサパターン51は、前述したビアホール導体50に接続される。
- [0105] セラミックグリーンシート35には、キャパシタンスCの一部を構成するコンデンサパターン53が形成されるとともに、このコンデンサパターン53から延びる引出しパターン5

4および55が形成される。また、このセラミックグリーンシート35には、前述したビアホール導体52に接続されるビアホール導体56が設けられる。

[0106] セラミックグリーンシート36には、上述のビアホール導体56に接続されるビアホール導体57が設けられる。

[0107] セラミックグリーンシート37には、インダクタンスL2の一部を構成するコイルパターン58が形成されるとともに、その一方端には、ビアホール導体59が設けられる。コイルパターン58の他方端は、前述したビアホール導体57に接続される。

[0108] セラミックグリーンシート38には、インダクタンスL2の一部を構成するコイルパターン60が形成されるとともに、このコイルパターン60の一方端から延びる引出しパターン61が形成される。コイルパターン60の他方端は、前述したビアホール導体59に接続される。

[0109] 以上のような配線導体としての、コイルパターン41、44、58および60、引出しパターン42、48、49、54、55および61、ビアホール導体43、45、46、50、52、56、57および59、ならびにコンデンサパターン47、51および53を形成するにあたっては、銅または銀を主成分とする導電性ペーストが用いられ、この導電性ペーストの付与のため、たとえばスクリーン印刷が適用される。

[0110] 生の積層体22を得るために、セラミックグリーンシート28～40を、図6に示した順序で積層し、厚み方向に加圧することが行なわれる。

[0111] その後、生の積層体22を1000°C以下、たとえば800～1000°Cの温度で焼成することにより、図4に示した部品本体23を得ることができる。ここで、焼成は、前述したセラミック多層モジュール1の場合と同様、配線導体が銅を主成分とする場合には、窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気で実施され、銀を主成分とする場合には、大気等の酸化性雰囲気中で実施される。

[0112] 次に、部品本体23の外表面上に、端子電極24～27が形成される。これら端子電極24～27の形成のため、たとえば、銅または銀を主成分とする導電性ペーストの塗布および焼付け、または、蒸着、めつきもしくはスパッタリングなどの薄膜形成法等が適用される。

[0113] 以上のようにして、LCフィルタ21を得ることができる。

- [0114] なお、上記説明では、セラミックグリーンシート28～40の各々が、この発明に係る絶縁体セラミック組成物を用いて作製されたが、セラミックグリーンシート28～40のうち、特にキャパシタンスCの構成に直接寄与するセラミックグリーンシート33および34については、前述の図1に示したセラミック多層モジュール1に備える高誘電性セラミック層4を構成する高誘電率材料のための高誘電体セラミック組成物を用いて作製されることが好ましい。
- [0115] この発明に係る絶縁体セラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品は、図示したようなセラミック多層モジュール1やLCフィルタ21に限定されるものではない。たとえば、マルチチップモジュール用多層セラミック基板、ハイブリッドIC用多層セラミック基板などの各種多層セラミック基板、あるいはこれらの多層セラミック基板に電子部品を搭載した様々な複合電子部品、さらには、チップ型積層コンデンサやチップ型積層誘電体アンテナなどの様々なチップ型積層電子部品に対しても、この発明に係る絶縁体セラミック組成物を適用することができる。
- [0116] 次に、この発明に係る絶縁体セラミック組成物によって得られる特性を確認するため、ならびに、絶縁体セラミック組成物について、この発明の範囲、あるいはより好ましい範囲を求めるために実施した実験例について説明する。
- [0117] (実験例1)  
まず、絶縁体セラミック組成物に含まれるホウケイ酸ガラス粉末として、表1に示すような種々の組成のものを用意した。
- [0118] [表1]

ガラス 記号	Li <sub>2</sub> O (重量%)	MgO (重量%)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	SiO <sub>2</sub> (重量%)	ZnO (重量%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (重量%)	備考
* G1	2.0	38.0	25.0	27.0	8.0	—	
G2	3.5	38.0	25.0	25.5	8.0	—	
G3	15.0	32.0	20.0	23.0	10.0	—	
* G4	16.5	32.0	20.0	21.5	10.0	—	
* G5	6.0	28.0	26.0	28.0	8.0	4.0	
G6	6.0	30.0	26.0	28.0	8.0	4.0	
G7	5.0	49.0	22.0	18.0	6.0	—	
* G8	5.0	55.0	19.0	15.0	6.0	—	ガラス化不可
* G9	8.0	44.0	14.0	25.0	7.0	2.0	ガラス化困難
G10	8.0	42.0	16.0	25.0	7.0	2.0	
G11	6.0	34.0	29.0	21.0	10.0	—	
* G12	6.0	33.0	31.0	20.0	10.0	—	
* G13	10.0	38.0	23.0	9.0	10.0	10.0	ガラス化不可
G14	10.0	38.0	23.0	11.0	10.0	8.0	
G15	6.0	35.0	17.0	34.0	8.0	—	
* G16	6.0	33.0	17.0	36.0	8.0	—	
* G17	6.0	31.0	28.0	31.0	4.0	—	
G18	6.0	31.0	26.0	31.0	6.0	—	
G19	6.0	37.0	19.0	18.0	20.0	—	
* G20	6.0	35.0	19.0	18.0	22.0	—	
* G21	6.0	35.0	20.0	15.0	8.0	16.0	
G22	6.0	35.0	20.0	16.5	8.0	14.5	
G23	6.0	41.0	20.0	26.0	7.0	—	

[0119] 表1において、「ガラス記号」に\*を付したものは、この発明の範囲外の組成を有するガラス粉末である。

[0120] 表1に示したガラス粉末のうち、「ガラス化不可」または「ガラス化困難」であったガラスG8、G9およびG13を除いて、平均粒径1~2 μ mになるまで粉碎し、絶縁体セラミック組成物のためのホウケイ酸ガラス粉末とした。

[0121] 他方、絶縁体セラミック組成物に含まれる第1のセラミック粉末として、平均粒径(中心粒径D50)0.8 μ mのMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>粉末を用意するとともに、第2のセラミック粉末として、平均粒径1.5 μ mのCaTiO<sub>3</sub>粉末、平均粒径1.5 μ mのSrTiO<sub>3</sub>粉末および平均粒径1.0 μ mのTiO<sub>2</sub>粉末をそれぞれ用意した。

[0122] 次に、表2に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を得るため、上述した第1のセラミック粉末とホウケイ酸ガラス粉末と第2のセラミック粉末とを混合した。

[0123] [表2]

試料番号	第1のセラミック量 (重量%)	ホウケイ酸ガラス		第2のセラミック	
		種類	量(重量%)	種類	量(重量%)
* 1	70.0	G1	20.0	CT	10.0
2	70.0	G2	20.0	CT	10.0
3	85.0	G3	3.0	CT	12.0
* 4	85.0	G4	3.0	CT	12.0
* 5	77.0	G5	15.0	CT	8.0
6	77.0	G6	15.0	CT	8.0
7	74.0	G7	15.0	CT	11.0
8	74.0	G10	15.0	CT	11.0
9	76.0	G11	15.0	CT	9.0
* 10	76.0	G12	15.0	CT	9.0
11	74.0	G14	18.0	CT	8.0
12	74.0	G15	18.0	CT	8.0
* 13	74.0	G16	18.0	CT	8.0
* 14	75.0	G17	15.0	CT	10.0
15	75.0	G18	15.0	CT	10.0
16	79.0	G19	20.0	CT	8.0
* 17	85.0	G20	2.0	CT	8.0
* 18	66.5	G21	19.0	CT	13.5
19	65.5	G22	19.0	CT	14.5
20	80.0	G23	9.0	CT	11.0
21	82.0	G23	9.0	ST	9.0
22	65.0	G23	10.0	T	25.0
23	80.0	G23	9.0	CT/T	10.0 / 1.0
24	82.0	G23	9.0	ST/T	8.7 / 0.3
25	84.0	G23	9.0	ST/T	6.0 / 1.0
26	82.0	G23	9.0	ST/T	8.0 / 1.0
27	80.0	G23	9.0	ST/T	10.0 / 1.0
28	78.0	G23	9.0	ST/T	12.0 / 1.0
29	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5 / 1.5
30	79.0	G23	9.0	ST/T	8.5 / 3.5
31	77.0	G23	9.0	ST/T	8.5 / 5.5
32	92.0	G7	7.0	T	1.0
33	67.0	G14	30.0	T	3.0

- [0124] 表2において、試料番号に\*を付したものは、この発明の範囲外の絶縁体セラミック組成物である。
- [0125] また、表2において、「第1のセラミック量」の欄には、第1のセラミック粉末としてのM<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>粉末の添加量が示されている。
- [0126] また、「ホウケイ酸ガラス」における「種類」の欄には、表1の「ガラス記号」が示され、同じく「量」の欄には、ホウケイ酸ガラス粉末の添加量が示されている。
- [0127] また、「第2のセラミック」における「種類」の欄には、第2のセラミック粉末として、CaTiO<sub>3</sub>(=CT)、SrTiO<sub>3</sub>(=ST)およびTiO<sub>2</sub>(=T)のいずれが用いられたかが示され、同じく「量」の欄には、その添加量が示されている。
- [0128] 次に、表2に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物100重量部に対して、バインダとしてのアクリル系樹脂を20重量部、および溶剤としてのメチルエチルケトンを30重量部加えて造粒し、この粉末をプレス成形し、円柱状の成形体を得た。そして、成形体を、1000°C以下の温度で焼成し、試料となる絶縁性セラミック焼結体を得た。
- [0129] 次に、表3に示すように、各試料について、比誘電率(ε<sub>r</sub>)、Qf値、共振周波数の温度係数(τ<sub>f</sub>)および化学的安定性を評価した。
- [0130] なお、ε<sub>r</sub>、Qf値およびτ<sub>f</sub>の測定には、誘電体共振器法を用い、測定周波数が10GHzになるように試料寸法を調整した。また、化学的安定性は、ε<sub>r</sub>およびQf値を評価した試料を用いて、PCT(プレッシャークッカーテスト)を温度120°Cおよび相対湿度95%の条件下で100時間行なった後にQf値に著しい劣化がないかどうかを判断したもので、表3において、著しい劣化がなかつた場合には、化学的安定性が良好であるとして、「○」で表し、著しい劣化があつた場合には、化学的安定性が良好でないとして、「×」で表した。
- [0131] [表3]

試料番号	$\epsilon_r$	Qf値(GHz)	$\tau_f$ (ppm·°C <sup>-1</sup> )	化学的安定性
* 1	焼結せず			
2	9.5	28000	-5	○
3	11.2	10500	+5	○
* 4	9.8	8500	-15	×
* 5	9.1	4800	-15	○
6	9.3	12000	-12	○
7	10.5	41000	+10	○
8	9.8	38000	-10	○
9	8.8	22000	+25	○
* 10	8.4	4000	+20	×
11	9.2	25000	-25	○
12	7.8	23000	-15	○
* 13	7.7	5500	-12	○
* 14	10.5	25000	-20	×
15	10.5	41000	-22	○
16	8.9	41000	-20	○
* 17	8.9	36000	-22	×
* 18	焼結せず			
19	12.4	22000	+18	○
20	10.5	52000	-15	○
21	9.0	49000	-14	○
22	12.5	45000	-16	○
23	11.0	56000	-6	○
24	8.8	53000	-8	○
25	7.5	65000	-30	○
26	8.0	60000	-18	○
27	10.2	40000	+5	○
28	11.2	32000	+15	○
29	9.0	54000	-8	○
30	9.5	55000	-9	○
31	10.5	52000	-11	○
32	6.7	120000	-60	○
33	7.1	31000	-70	○

[0132] 表3においても、この発明の範囲外の試料番号には、\*が付されている。

[0133] 表2および表3に示したこの発明の範囲内の試料は、表2の「ホウケイ酸ガラス」における「種類」の欄を参照すればわかるように、表1に示したこの発明の範囲内のホウケ

イ酸ガラスを含むとともに、第1のセラミック粉末としてのMg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>粉末と第2のセラミック粉末としてのCaTiO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>およびTiO<sub>2</sub>の少なくとも1種からなる粉末とを含んでいる。その結果、1000°C以下の温度で焼成することができ、化学的安定性に優れ、高いQf値を示し、また、安定した $\tau_f$ を示している。

- [0134] これに対して、表1に示したガラスG1は、Li<sub>2</sub>Oが3重量%未満であり、そのため、これを用いた表2および表3の試料1では、1000°C以下の温度で焼結しなかった。他方、ガラスG4は、Li<sub>2</sub>Oが15重量%を超えており、そのため、これを用いた試料4では、Qf値が低くなり、化学的安定性も劣っていた。
- [0135] ガラスG5は、MgOが30重量%未満であり、そのため、これを用いた試料5では、Qf値が低くなかった。他方、ガラスG8は、MgOが50重量%を超えている。そのため、ガラス化できなかった。
- [0136] ガラスG9は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が15重量%未満であり、ガラス化が困難であった。他方、ガラスG12は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が30重量%を超えており、そのため、これを用いた試料10では、Qf値が低く、化学的安定性も劣っていた。
- [0137] ガラスG13は、SiO<sub>2</sub>が10重量%未満であり、そのため、ガラス化できなかった。他方、ガラスG16は、SiO<sub>2</sub>が35重量%を超えており、そのため、これを用いた試料13では、Qf値が低かった。
- [0138] ガラスG17は、ZnOが6重量%未満であり、そのため、これを用いた試料14では、化学的安定性が劣っていた。他方、ガラスG20は、ZnOが20重量%を超えており、そのため、これを用いた試料17では、化学的安定性が劣っていた。
- [0139] ガラスG21は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が15重量%を超えており、そのため、これを用いた試料18は、1000°C以下の温度で焼結しなかった。
- [0140] (実験例2)  
絶縁体セラミック組成物に含まれる第1のセラミック粉末として、表4に示すようなMgO/SiO<sub>2</sub>モル比、不純物量および平均粒径(中心粒径D50)を有する、フォルステライトを主成分とする種々のセラミック粉末を用意した。
- [0141] なお、表4において、第1のセラミック「F4」からなるセラミック粉末は、実験例1において用いた第1のセラミック粉末に相当している。不純物量は、ICP(プラズマ発光分

光分析)によって測定した。第1のセラミック粉末に含まれる不純物は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_{2}\text{O}$ および／または $\text{K}_2\text{O}$ であった。

[0142] [表4]

第1のセラミック記号	MgO/SiO <sub>2</sub> モル比	不純物量(重量%)	平均粒径(μm)
* F1	1.90	1.6	0.7
F2	1.93	2.1	0.8
F3	1.95	1.9	0.7
F4	2.00	1.8	0.8
F5	2.03	1.6	0.8
* F6	2.06	2.0	0.7
F7	1.99	3.2	0.7
F8	2.00	4.5	0.7
* F9	1.99	5.8	0.8
* F10	2.01	1.8	1.2

[0143] 表4において、「第1のセラミック記号」に\*を付したものは、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有する第1のセラミック粉末である。

[0144] 表5に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を得るために、上述の表4に示した第1のセラミック粉末のいずれかとホウケイ酸ガラス粉末と第2のセラミック粉末とを混合した。表5において、「第1のセラミック」における「種類」の欄には、表4の「第1のセラミック記号」が示され、同じく「量」の欄には、第1のセラミック粉末の添加量が示されている。

[0145] [表5]

試料 番号	第1のセラミック		ホウケイ酸ガラス		第2のセラミック	
	種類	量(重量%)	種類	量(重量%)	種類	量(重量%)
29(基準)	F4	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
* 34	F1	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
35	F2	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
36	F3	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
37	F5	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
* 38	F6	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
39	F7	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
40	F8	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
* 41	F9	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
* 42	F10	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5

[0146] 表5において、試料番号に\*を付したものは、表4に示したように、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有する第1のセラミック粉末を用いた、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有する絶縁体セラミック組成物である。

[0147] また、表5の「ホウケイ酸ガラス」の欄に示すように、この実験例2では、ホウケイ酸ガラス粉末として、表1に示したガラス「G23」からなるもので、平均粒径1～2 μmになるまで粉碎したものを用い、これを9.0重量%の添加量をもって混合した。

[0148] また、この実験例2では、第2のセラミック粉末として、表5の「第2のセラミック」における「種類」の欄に示すように、平均粒径1.5 μmのSrTiO<sub>3</sub>(=ST)粉末および平均粒径1.0 μmのTiO<sub>2</sub>(=T)粉末を用意し、同じく「量」の欄に示すように、ST粉末を8.5重量%、およびT粉末を1.5重量%といった各添加量をもって混合した。

[0149] なお、表5には、比較を容易にするため、表2に示した試料29が再び示されている。  
。

[0150] 次に、表5に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を用いて、実験例1の場合と同様にして、試料となる絶縁性セラミック焼結体を作製し、表6に示すように、各試料について、比誘電率( $\epsilon_r$ )、Qf値、共振周波数の温度係数( $\tau_f$ )および化学的安定性を評価した。

[0151] [表6]

試料番号	$\varepsilon_r$	Qf値(GHz)	$\tau_f$ (ppm·°C <sup>-1</sup> )	化学的安定性
29(基準)	9.0	54000	-8	○
* 34	8.6	56000	-12	×
35	8.7	55000	-14	○
36	8.9	54000	-10	○
37	9.2	51000	-6	○
* 38	9.3	45000	-7	×
39	9.1	33000	-6	○
40	9.3	14000	-4	○
* 41	9.4	8000	1	×
* 42	焼結せず			

[0152] 表6においても、この発明の好ましい範囲から外れた試料番号には、\*が付されている。

[0153] 試料35～37、39および40では、表4に示したように、第1のセラミック粉末F4を用いた試料29の場合と同様、MgO/SiO<sub>2</sub>モル比が1.92～2.04の範囲にあり、不純物量が5重量%以下であり、かつ、平均粒径(中心粒径D50)が1μm以下であるという条件を満足する、第1のセラミック粉末「F2」、「F3」、「F5」、「F7」および「F8」のいずれかを用いており、表6に示すように、試料29に匹敵する評価結果が得られている。

[0154] これらに対して、試料34では、MgO/SiO<sub>2</sub>モル比が1.92未満である第1のセラミック粉末「F1」を用いたので、化学的安定性が劣っていた。他方、試料38では、MgO/SiO<sub>2</sub>モル比が2.04を超える第1のセラミック粉末「F6」を用いたので、化学的安定性が劣っていた。

[0155] 試料41では、不純物量が5重量%を超える第1のセラミック粉末「F9」を用いたので、Qf値が低く、また、化学的安定性が劣っていた。

[0156] 試料42では、平均粒径(中心粒径D50)が1μmを超える第1のセラミック粉末「F10」を用いたので、1000°C以下の温度で焼結しなかった。

[0157] (実験例3)  
絶縁体セラミック組成物に含まれる第2のセラミック粉末の一部として、表7に示すよ

うなSrO/TiO<sub>2</sub>モル比、不純物種類および量、比表面積ならびに積分強度を有する、SrTiO<sub>3</sub>を主成分とする平均粒径1.5 μmの種々のセラミック粉末を用意した。なお、表7に示した不純物量は、ICP(プラズマ発光分光分析)によって測定した。また、積分強度は、粉末X線回折法により、SrTiO<sub>3</sub>(222)の回折ピークから求めた。X線回折測定装置は、ターゲットがCuであり、管電圧を50kV、管電流を250mAとし、連続測定でサンプリング幅を0.02°とした。

## [0158] [表7]

第2のセラミック記号	SrO/TiO <sub>2</sub> モル比	不純物		比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	積分強度
		種類	量(重量%)		
* S1	1.07	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	4.5	2200
S2	1.05	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	4.5	2200
S3	1.02	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	4.5	2200
S4	0.96	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	4.5	2200
S5	0.92	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	4.5	2200
* S6	0.90	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	4.5	2200
S7	1.00	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.90	4.5	2200
* S8	1.00	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.05	4.5	2200
* S9	1.00	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CaO, Na <sub>2</sub> O, BaO	1.50	3.0	2000
* S10	1.00	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	1.3	2500
S11	1.00	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	1.5	2350
S12	1.00	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	5.5	2200
S13	1.00	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	7.5	2000
* S14	1.00	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	8.0	1500
* S15	1.00	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	7.0	850
S16	1.00	BaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	6.5	1200

[0159] 表7において、「第2のセラミック記号」に\*を付したものは、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有するSrTiO<sub>3</sub>系セラミック粉末である。

[0160] 表8に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を得るために、表8の「第2のセラミック」における「種類」の欄に示すように、上述の表7に示したSrTiO<sub>3</sub>系セラミック粉末「S1」～「S16」のいずれか、および平均粒径1.0 μmのTiO<sub>2</sub>(=T)粉末を、それぞれ、「量」の欄に記載の添加量となるように混合したものを、第2のセラミック粉末として用いた。

[0161] また、表8に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を得るため、表8の「ホウケイ酸ガラス」における「種類」の欄に示すように、この実験例3では、ホウケイ酸ガラス粉末として、表1に示したガラス「G23」からなるもので、平均粒径1～2 μmになるまで粉碎したもの用い、これを、「量」の欄に示した添加量をもって混合した。

[0162] さらに、表8に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を得るため、この実験例3では、第1のセラミック粉末として、実験例1の場合と同様、表4の第1のセラミック「F4」からなるものを用い、これを、表8に示した「第1のセラミック量」の欄に示した添加量をもって混合した。

[0163] [表8]

試料番号	第1のセラミック量 (重量%)	ホウケイ酸ガラス		第2のセラミック	
		種類	量(重量%)	種類	量(重量%)
* 50	81	G23	9.0	S1/T	8.5/1.5
51	81	G23	9.0	S2/T	8.5/1.5
52	81	G23	9.0	S3/T	8.5/1.5
53	81	G23	9.0	S4/T	8.5/1.5
54	81	G23	9.0	S5/T	8.5/1.5
* 55	80.5	G23	9.0	S6/T	9.0/1.5
56	81	G23	9.0	S7/T	8.5/1.5
* 57	81	G23	9.0	S8/T	8.5/1.5
* 58	81	G23	9.0	S9/T	8.5/1.5
* 59	81	G23	9.0	S10/T	8.5/1.5
60	80	G23	10.0	S11/T	8.5/1.5
61	81	G23	9.0	S12/T	8.5/1.5
62	81	G23	9.0	S13/T	8.5/1.5
* 63	81	G23	9.0	S14/T	8.5/1.5
* 64	81	G23	9.0	S15/T	8.5/1.5
65	81	G23	9.0	S16/T	8.5/1.5

[0164] 表8において、試料番号に\*を付したものは、表7に示したように、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有する第2のセラミック粉末を用いた、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有する絶縁体セラミック組成物である。

[0165] 次に、表8に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を用いて、実験例1の場合と同様にして、試料となる絶縁性セラミック焼結体を作製し、表9に示すように、各

試料について、比誘電率( $\epsilon_r$ )、Qf値、共振周波数の温度係数( $\tau_f$ )および化学的安定性を評価した。

[0166] [表9]

試料番号	$\epsilon_r$	Qf値(GHz)	$\tau_f$ (ppm·°C <sup>-1</sup> )	化学的安定性
* 50	8.8	9000	-15.0	×
51	8.9	45000	-8.0	○
52	9.0	47000	-7.5	○
53	9.0	52000	-8.0	○
54	8.8	51000	-7.5	○
* 55	9.1	55000	-12.0	○
56	8.9	20000	-10.0	○
* 57	8.9	8500	-10.5	○
* 58	9.1	6000	-9.5	○
* 59	焼結せず			
60	8.8	41000	-10.0	○
61	9.0	51000	-8.0	○
62	9.1	49000	3.0	○
* 63	9.3	9000	5.0	○
* 64	9.3	7500	-15.0	×
65	9.2	20000	-9.0	○

[0167] 表9においても、この発明の好ましい範囲から外れた試料番号には、\*が付されている。

[0168] 試料51～54、56、60～62および65では、第2のセラミック粉末の一部となるSrTiO<sub>3</sub>系セラミック粉末として、SrO/TiO<sub>2</sub>モル比が0.92～1.05の範囲にあり、不純物量が1重量%以下であり、比表面積が1.5～7.5m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、SrTiO<sub>3</sub>(222)面に対するX線回折ピークの積分強度が1000以上であるという条件を満足する、表7に示した第2のセラミック粉末「S2」、「S3」、「S4」、「S5」、「S7」、「S11」、「S12」、「S13」および「S16」のいずれかを用いており、表9に示すように、良好な評価結果が得られている。

[0169] これらに対して、試料50では、SrO/TiO<sub>2</sub>モル比が1.05を超える第2のセラミック

粉末「S1」を用いたので、Qf値の低下を招き、また、化学的安定性が劣っていた。

[0170] 他方、試料55では、SrO/TiO<sub>2</sub>モル比が0.92未満である第2のセラミック粉末「S6」を用いている。この実験例3では、第2のセラミック粉末としてTiO<sub>2</sub>を別途添加し、SrTiO<sub>3</sub>およびTiO<sub>2</sub>の各添加量を調整しているため、特に問題となる特性はもたらされなかった。しかしながら、このような添加量の調整は、一般的に、比較的面倒である。

[0171] 試料57および58では、不純物が1重量%を超える第2のセラミック粉末「S8」および「S9」をそれぞれ用いたので、Q値が低下した。

[0172] 試料59では、比表面積が1.5m<sup>2</sup>/g未満である第2のセラミック粉末「S10」を用いたので、1000°C以下の温度で焼結しなかった。他方、試料63では、比表面積が7.5m<sup>2</sup>/gを超える第2のセラミック粉末「S14」を用いたので、Q値が低下した。

[0173] 試料64では、積分強度が1000未満である第2のセラミック粉末「S15」を用いたので、Q値が低下し、また、化学的安定性が劣っていた。

[0174] (実験例4)

表10に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を得るために、第1セラミック粉末、ホウケイ酸ガラス粉末および第2のセラミック粉末を用意するとともに、第3のセラミック粉末を用意し、これらを混合した。

[0175] ここで、第1のセラミック粉末については、表10において、「第1のセラミック」の「種類」の欄に示すように、表4に示した第1のセラミック粉末「F4」を用い、これを、「量」の欄に示すような添加量をもって混合した。

[0176] ホウケイ酸ガラス粉末については、表10において、「ホウケイ酸ガラス」の「種類」の欄に示すように、表1に示したガラス「G6」または「G23」を用い、これを、「量」の欄に示すような添加量をもって混合した。

[0177] 第2のセラミック粉末については、表10において、「第2のセラミック」の「種類」の欄に示すように、「CT」(すなわち、CaTiO<sub>3</sub>)または「ST/T」(すなわち、SrTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>)を用い、これを、「量」の欄に示すような添加量をもって混合した。

[0178] 第3のセラミック粉末については、表10の「第3のセラミック」の欄に示すように、CuO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびMnO<sub>2</sub>の各粉末の少なくとも1種を、所定の添加量をもって混合し

た。ここで、CuO粉末については、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ のものを用い、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末については、平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ のものを用い、 $\text{MnO}_2$ 粉末については、平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ のものを用いた。なお、表10の「第3のセラミック」の欄に示された「CuO」、「 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 」および「 $\text{MnO}_2$ 」ならびに「総量」の各々についての添加量は、第1のセラミック粉末、ホウケイ酸ガラス粉末および第2のセラミック粉末の合計量100重量部に対する重量比率をもって示されている。

[0179] [表10]

試料 番号	第1のセラミック			ホウケイ酸ガラス			第2のセラミック			第3のセラミック		
	種類	量(重量%)	種類	量(重量%)	種類	量(重量%)	CuO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	重量部	重量部	重量部
6(基準)	F4	77.0	G6	15.0	CT	8.0	0	0	0	0	0	0
66	F4	78.0	G6	14.0	CT	8.0	0.1	0	0	0	0.1	
67	F4	79.0	G6	13.0	CT	8.0	0.3	0	0	0	0.3	
*	68	F4	80.0	G6	12.0	CT	8.0	0.8	0	0	0	0.8
69	F4	78.0	G6	14.0	CT	8.0	0	0.2	0	0	0.2	
	70	F4	79.0	G6	13.0	CT	8.0	0	0.6	0	0	0.6
*	71	F4	80.0	G6	12.0	CT	8.0	0	1.5	0	0	1.5
	72	F4	78.0	G6	14.0	CT	8.0	0	0	0.5	0	0.5
	73	F4	79.0	G6	13.0	CT	8.0	0	0	1.5	0	1.5
*	74	F4	80.0	G6	12.0	CT	8.0	0	0	2.5	0	2.5
	75	F4	78.0	G6	14.0	CT	8.0	0.1	0.5	0.5	0.5	1.1
	76	F4	79.0	G6	13.0	CT	8.0	0.2	0.8	1.0	1.0	2.0
*	77	F4	80.0	G6	12.0	CT	8.0	0.3	1.0	1.5	1.5	2.8
29(基準)	F4	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5	0	0	0	0	0	0
	78	F4	82.0	G23	8.0	ST/T	8.5/1.5	0.1	0	0	0	0.1
	79	F4	82.0	G23	8.0	ST/T	8.5/1.5	0	0.2	0	0	0.2
	80	F4	82.0	G23	8.0	ST/T	8.5/1.5	0	0	0.5	0.5	0.5

[0180] 表10において、試料番号に\*を付したものは、第3のセラミック粉末の添加量について、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有する絶縁体セラミック組成物である。

る。

- [0181] なお、表10には、比較を容易にするため、表3に示した試料6および表2に示した試料29が再び示されている。
- [0182] 次に、表10に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を用いて、実験例1の場合と同様にして、試料となる絶縁性セラミック焼結体を作製し、表11に示すように、各試料について、比誘電率( $\epsilon_r$ )、Qf値、共振周波数の温度係数( $\tau_f$ )および化学的安定性を評価した。
- [0183] [表11]

試料番号	$\epsilon_r$	Qf値(GHz)	$\tau_f$ (ppm·°C <sup>-1</sup> )	化学的安定性
6(基準)	9.3	12000	-12	○
66	9.3	16000	-10	○
67	9.5	13000	-6	○
* 68	9.5	8000	-3	○
69	9.3	17000	-9	○
70	9.4	14000	-2	○
* 71	9.6	7000	5	○
72	9.4	16000	-5	○
73	9.6	14000	3	○
* 74	9.8	8000	9	○
75	9.5	14000	-4	○
76	9.6	12000	2	○
* 77	9.8	7000	10	○
29(基準)	9.0	54000	-8	○
78	9.0	57000	-6	○
79	9.1	58000	-6	○
80	9.1	57000	-4	○

- [0184] 表11においても、表10に示した第3のセラミック粉末の添加量について、この発明の好ましい範囲から外れた試料についての試料番号には、\*が付されている。
- [0185] 第3のセラミック粉末は焼結助剤として機能するもので、これを添加すれば、ホウケイ酸ガラス粉末の添加量を少なくすることができ、その分、第1のセラミック粉末の添

加量を増加させることができる。その結果、第3のセラミック粉末を添加しない場合に比べて、Qf値を高めることができる。

- [0186] より具体的には、表11に示すように、試料66、67、69、70、72、73、75および76によれば、第3のセラミック粉末を含有していない試料6に比べて、ならびに、試料78～80によれば、第3のセラミック粉末を含有していない試料29に比べて、より高いQf値、すなわち10000GHz以上のQf値を得ることができた。また、 $\pm 30\text{ppm}\cdot\text{^\circ C}^{-1}$ 以内といった安定した共振周波数の温度係数( $\tau_f$ )を得ることができた。
- [0187] 上記試料66、67、69、70、72、73、75および76ならびに試料78～80は、第1のセラミック粉末、ホウケイ酸ガラス粉末および第2のセラミック粉末の合計量を100重量部としたとき、CuOの含有量については0.5重量部以下、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の含有量については1重量部以下、および $\text{MnO}_2$ の含有量については2重量部以下に選ばれながら、第3のセラミック粉末の合計量については2.5重量部以下に選ばれるという条件を満たしている。
- [0188] これらに対して、試料68、71、74および77においては、第3のセラミック粉末が添加されたが、その添加量が上記した上限値を超えており、そのため、Qf値は、試料6の場合より、かえって低下した。

## 請求の範囲

- [1] フォルステライトを主成分とする第1のセラミック粉末と、  
チタン酸カルシウムを主成分とするセラミック粉末、チタン酸ストロンチウムを主成分  
とするセラミック粉末および酸化チタンを主成分とするセラミック粉末からなる群より選  
ばれる少なくとも1種からなる第2のセラミック粉末と、  
ホウケイ酸ガラス粉末と  
を含み、  
前記ホウケイ酸ガラスは、リチウムをLi<sub>2</sub>O換算で3～15重量%、マグネシウムをMg  
O換算で30～50重量%、ホウ素をB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で15～30重量%、ケイ素をSiO<sub>2</sub>換算  
で10～35重量%、亜鉛をZnO換算で6～20重量%、および、アルミニウムをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
換算で0～15重量%含む、  
絶縁体セラミック組成物。
- [2] 前記ホウケイ酸ガラス粉末を3～20重量%含む、請求項1に記載の絶縁体セラミッ  
ク組成物。
- [3] 前記第1のセラミック粉末を70重量%以上含み、かつ前記第2のセラミック粉末を6  
～30重量%含む、請求項1に記載の絶縁体セラミック組成物。
- [4] 酸化銅(CuO)を主成分とする酸化銅系セラミック粉末、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を主成分  
とする酸化鉄系セラミック粉末および酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)を主成分とする酸化マン  
ガン系セラミック粉末の少なくとも1種からなる第3のセラミック粉末をさらに含み、  
前記第1のセラミック粉末、前記第2のセラミック粉末および前記ホウケイ酸ガラス粉  
末の合計量を100重量部としたとき、前記酸化銅系セラミック粉末の含有量について  
は0.5重量部以下、前記酸化鉄系セラミック粉末の含有量については1重量部以下  
、および前記酸化マンガン系セラミック粉末の含有量については2重量部以下に選  
ばれながら、前記第3のセラミック粉末の合計量については2.5重量部以下に選ば  
れる、請求項1に記載の絶縁体セラミック組成物。
- [5] 前記ホウケイ酸ガラスは、Li<sub>2</sub>(Mg, Zn)SiO<sub>4</sub>結晶相を析出し得る組成である、請  
求項1に記載の絶縁体セラミック組成物。
- [6] 前記フォルステライトは、MgOとSiO<sub>2</sub>とのモル比が、MgO/SiO<sub>2</sub>比で、1.92～2

- . 04のものである、請求項1に記載の絶縁体セラミック組成物。
- [7] 前記第1のセラミック粉末は、前記フォルステライト以外の不純物量が5重量%以下である、請求項6に記載の絶縁体セラミック組成物。
- [8] 前記第1のセラミック粉末の中心粒径D50が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の絶縁体セラミック組成物。
- [9] 前記第2のセラミック粉末が、前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および前記酸化チタンを主成分とするセラミック粉末である、請求項1に記載の絶縁体セラミック組成物。
- [10] 前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末を6ー13重量%含み、かつ前記酸化チタンを主成分とするセラミック粉末を0.5ー5.5重量%含む、請求項9に記載の絶縁体セラミック組成物。
- [11] 前記第2のセラミック粉末が、前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末を含み、前記チタン酸ストロンチウムは、 $\text{SrO}$ と $\text{TiO}_2$ とのモル比が、 $\text{SrO}/\text{TiO}_2$ 比で、0.92ー1.05のものである、請求項1に記載の絶縁体セラミック組成物。
- [12] 前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、前記チタン酸ストロンチウム以外の不純物量が1重量%以下である、請求項11に記載の絶縁体セラミック組成物。
- [13] 前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末の比表面積が、 $1.5\text{--}7.5\text{m}^2/\text{g}$ である、請求項11に記載の絶縁体セラミック組成物。
- [14] 前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、当該セラミック粉末の $\text{SrTiO}_3$ (222)面に対するX線回折ピークの積分強度が1000以上である、請求項1に記載の絶縁体セラミック組成物。
- [15] 請求項1ないし14のいずれかに記載の絶縁体セラミック組成物を $1000^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼成することによって得られる、絶縁性セラミック焼結体。
- [16] 積層された複数の絶縁性セラミック層と、前記絶縁性セラミック層に関連して設けられる配線導体とを備える、積層型セラミック電子部品であって、前記絶縁性セラミック層は請求項15に記載の絶縁性セラミック焼結体からなり、前記配線導体は銅または銀を主成分とする、積層型セラミック電子部品。

[17] 前記絶縁性セラミック層とともに積層された高誘電性セラミック層をさらに備え、前記高誘電性セラミック層は、15以上の比誘電率を有する、請求項16に記載の積層型セラミック電子部品。

[18] 前記高誘電性セラミック層は、

$x(Ba_a Ca_b Sr_c)O - y\{(TiO_2)_{1-m} (ZrO_2)_m\} - zRe_2 O_3$  (ただし、x, yおよびzの単位はモル%であって、 $x+y+z=100$ であり、 $a+b+c=1$ 、 $0 \leq b+c < 0.8$ 、および $0 \leq m < 0.15$ であり、Reは希土類元素の少なくとも1種である。)で表され、前記( $Ba_a Ca_b Sr_c)O$ と前記 $\{(TiO_2)_{1-m} (ZrO_2)_m\}$ と前記 $Re_2 O_3$ とのモル組成比(x, y, z)が、添付の図3に示す3元組成図において、点A(7, 85, 8)、点B(7, 59, 34)、点C(0, 59, 41)および点D(0, 85, 15)で囲まれる領域内(ただし、点Aと点Bとを結ぶ線上は含まない。)にある、主成分と、

$SiO_2$ 系のガラスからなる、第1の副成分と、

Mnを含む、第2の副成分と

を含む、高誘電体材料からなり、

前記高誘電体材料は、前記主成分を100重量部としたとき、前記第1の副成分を0.1~25重量部含み、前記第2の副成分をMn換算で0.5~20重量部含む、請求項16に記載の積層型セラミック電子部品。

[19] 前記高誘電体材料は、 $Li_2 O$ をさらに含む、請求項18に記載の積層型セラミック電子部品。

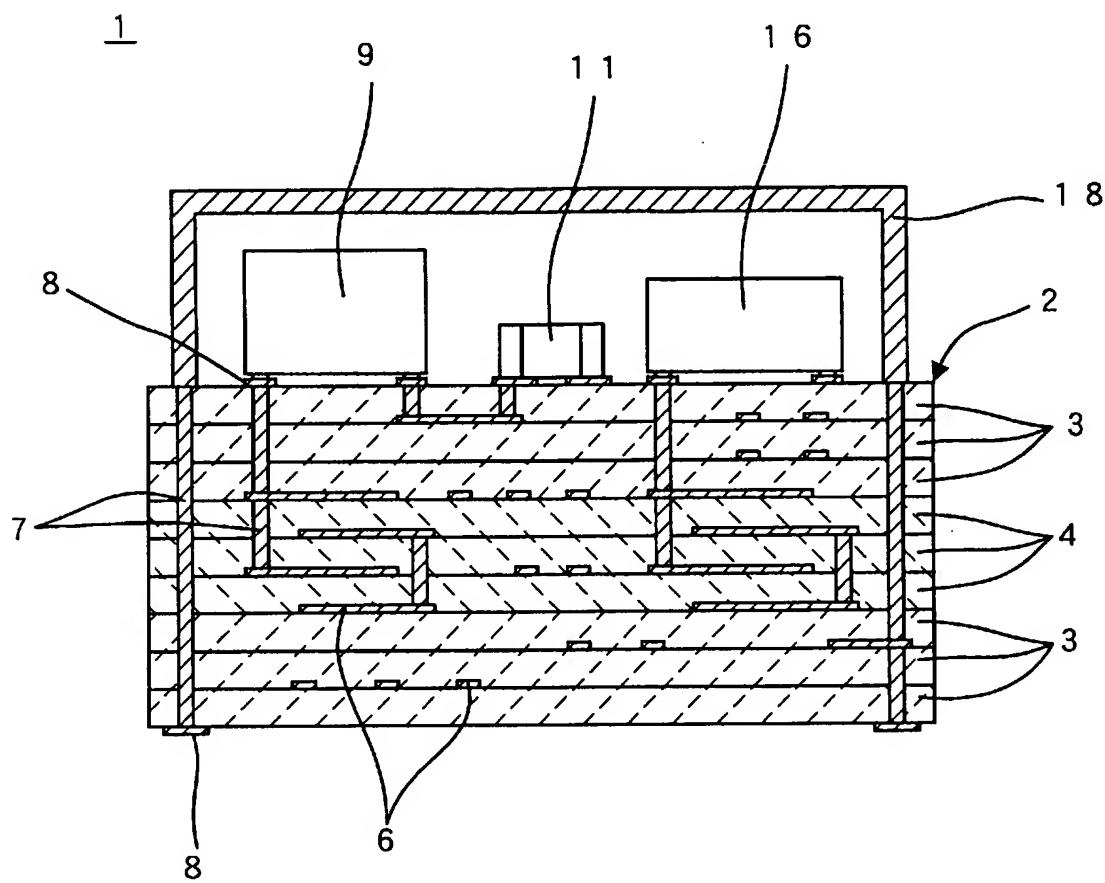
[20] 前記高誘電性セラミック層は、

$xBaO - yTiO_2 - zReO_{3/2}$  (ただし、x, yおよびzの単位はモル%であって、 $x+y+z=100$ であり、 $8 \leq x \leq 18$ 、 $52.5 \leq y \leq 65$ および $20 \leq z \leq 40$ であり、Reは希土類元素の少なくとも1種である。)で表される、 $BaO-TiO_2-ReO_{3/2}$ 系セラミック組成物と、10~25重量%の $SiO_2$ 、10~40重量%の $B_2 O_3$ 、25~55重量%の $MgO$ 、0~20重量%の $ZnO$ 、0~15重量%の $Al_2 O_3$ 、0.5~10重量%の $Li_2 O$ および0~10重量%のRO(ただし、Rは、Ba、SrおよびCaのうちの少なくとも1種である。)を含む、ガラス組成物と

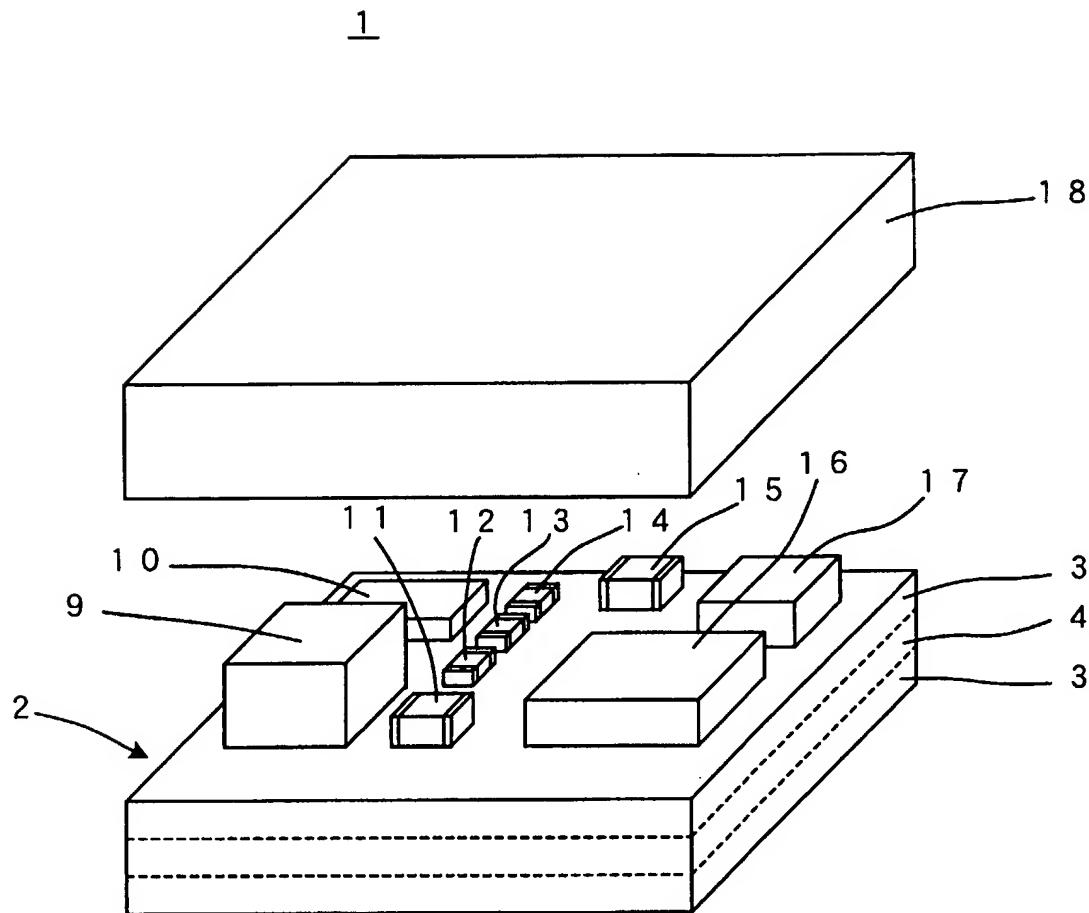
を含む、高誘電体材料からなる、

請求項16に記載の積層型セラミック電子部品。

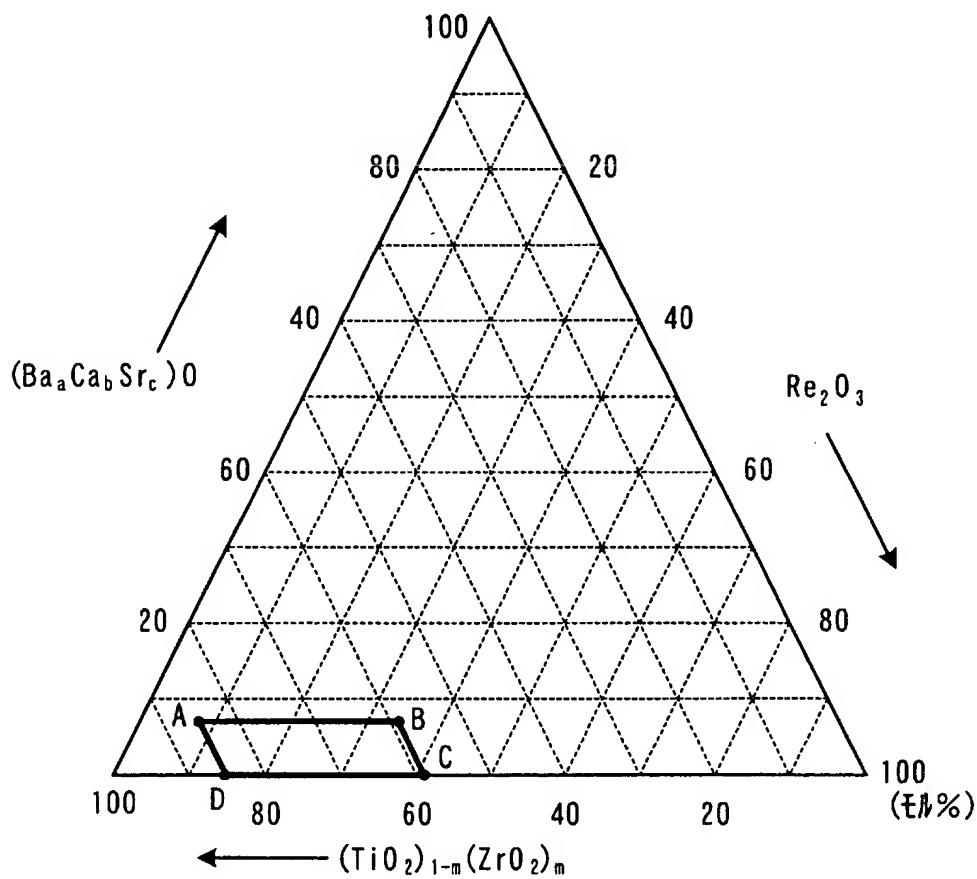
[図1]



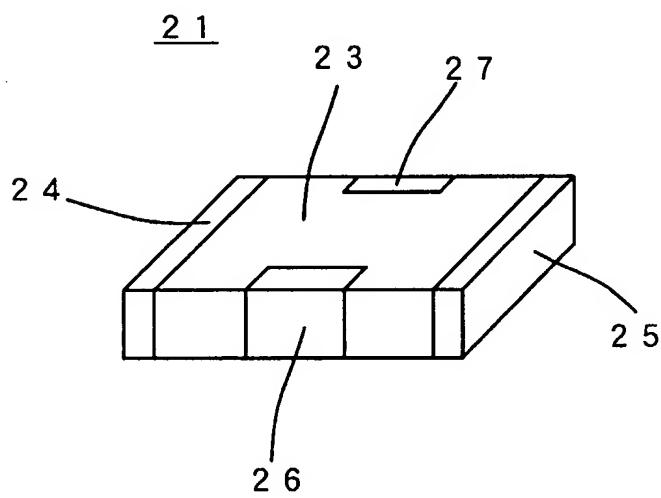
[図2]



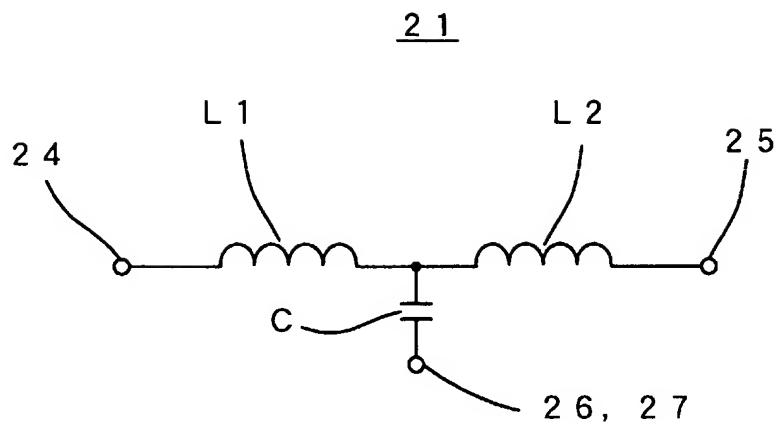
[図3]



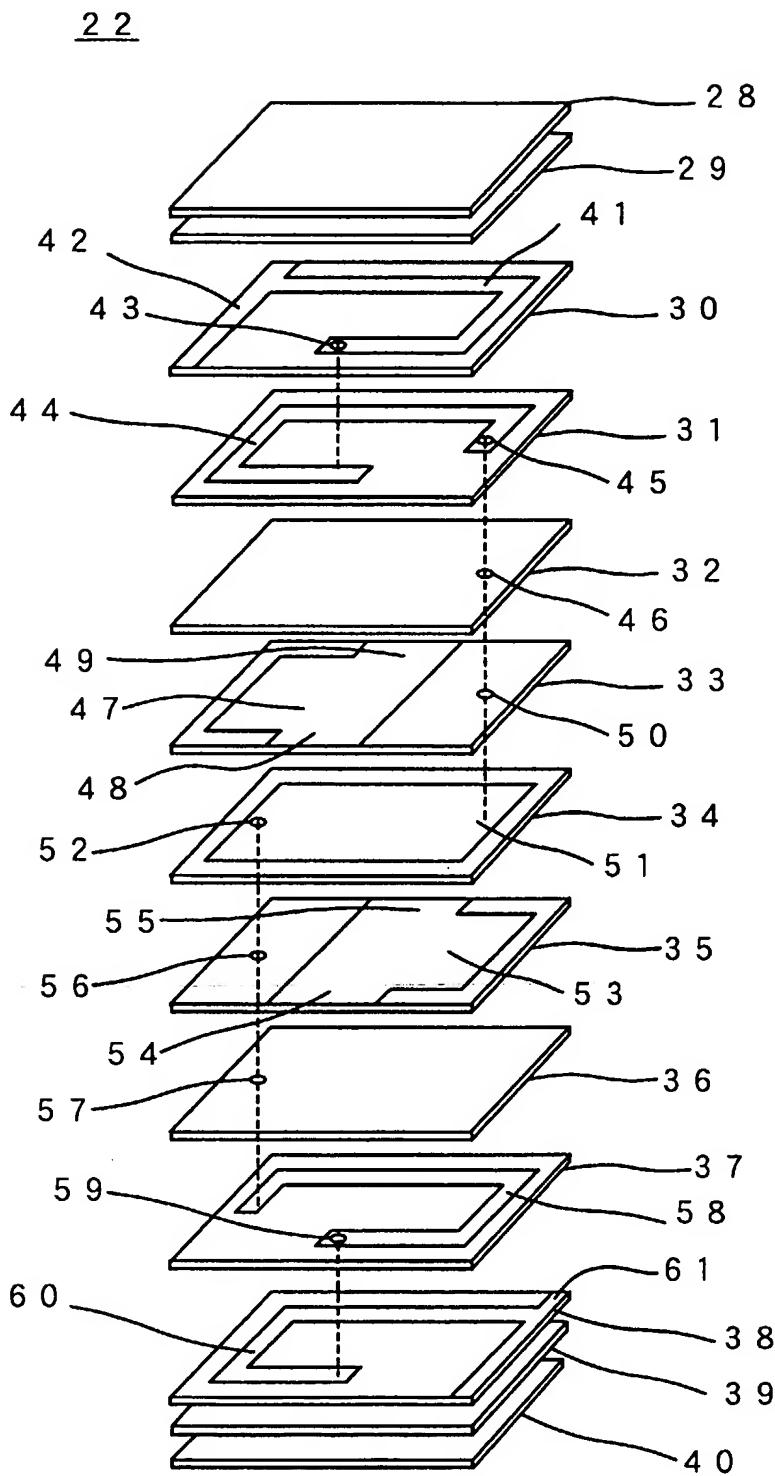
[図4]



[図5]



[図6]



## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1. C04B 35/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1. C04B 35/20 H01B 3/12

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-104870 A (京セラ株式会社) 2002.04.10, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2001-80959 A (株式会社村田製作所) 2001.03.27, 要約 & US 6385035 B1 & GB 2353995 A & DE 10043882 A1	17-19
A	JP 2002-097072 A (株式会社村田製作所) 2002.04.02, 要約、図2 & US 2002-37804 A1 & GB 2366563 A	17, 20

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

11.05.2005

## 国際調査報告の発送日

31.5.2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

大橋 賢一

4 T 8825

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/20, H01B3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-104870 A (Kyocera Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Full text; all drawings (Family: none)	1-20
A	JP 2001-80959 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Abstract & US 6385035 B1 & GB 2353995 A & DE 10043882 A1	17-19
A	JP 2002-097072 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 02 April, 2002 (02.04.02), Abstract; Fig. 2 & US 2002-37804 A1 & GB 2366563 A	17, 20

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
11 May, 2005 (11.05.05)Date of mailing of the international search report  
31 May, 2005 (31.05.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Telephone No.